

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-334568

(43)Date of publication of application : 25.11.2003

(51)Int.Cl.

C02F 1/62
C02F 1/00
C02F 1/28
C02F 1/70
C04B 28/02
//(C04B 28/02
C04B 22:14
C04B 24:16)

(21)Application number : 2002-141176

(71)Applicant : TAIHEIYO CEMENT CORP

(22)Date of filing : 16.05.2002

(72)Inventor : NAKANO TAKU

(54) METHOD FOR TREATING DRAIN CONTAINING HEAVY METAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating a drain containing heavy metals, which completes less costly and a simple and rapid treatment process for making the heavy metals harmless.

SOLUTION: This method treats the drain containing the heavy metals (e.g. chromium (VI), lead, copper, zinc and tin) as water for kneading cement and adds an agent for fixing heavy metals during kneading. As the agent for fixing heavy metals, for example, a heavy metal insolubilizer such as a dialkyldithiocarbamate, an adsorbent such as zeolite, and a reducing agent such as a ferrous salt are used. The reducing agent is an agent for reducing the chromium (VI).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-334568

(P2003-334568A)

(43) 公開日 平成15年11月25日 (2003. 11. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 2 F 1/62	Z A B	C 0 2 F 1/62	Z A B Z 4 D 0 2 4
1/00		1/00	Q 4 D 0 3 8
1/28		1/28	B 4 D 0 5 0
1/70		1/70	B 4 G 0 1 2
C 0 4 B 28/02		C 0 4 B 28/02	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-141176(P2002-141176)

(22) 出願日 平成14年5月16日 (2002. 5. 16)

(71) 出願人 000000240

太平洋セメント株式会社

東京都中央区明石町8番1号

(72) 発明者 中野 卓

千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100103539

弁理士 衛田 直行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重金属を含む排水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 低コストで簡易かつ迅速に重金属の無害化処理を完了することのできる重金属を含む排水の処理方法を提供する。

【解決手段】 セメントの練り混ぜ水として、重金属（例えば、6価クロム、鉛、銅、亜鉛、スズ等）を含む排水を用い、かつ、練り混ぜ時に重金属固定用薬剤を添加する。重金属固定用薬剤としては、例えば、ジアルキルジチオカルバミン酸塩等の重金属不溶化剤や、ゼオライト等の吸着材や、第一鉄塩等の還元剤等が用いられる。還元剤は、6価クロムを還元するための薬剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重金属を含む排水と、重金属固定用薬剤と、水硬性材料とを混練して、これらの材料からなる水硬性組成物を得ることを特徴とする重金属を含む排水の処理方法。

【請求項 2】 上記重金属固定用薬剤が、重金属不溶化剤、吸着材、及び還元剤の中から選ばれる一種以上からなる請求項 1 に記載の重金属を含む排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、重金属を含む排水中の重金属を固定化して、外部環境への重金属の拡散を防止するための重金属を含む排水の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 重金属を含む排水は、外部環境中に排出する前に、重金属の含有率が環境基準値以下になるように処理する必要がある。このような重金属除去のための処理方法として、例えば、特開平 10-137540 号公報には、湿式排煙脱硫装置からの排水に苛性ソーダを添加して、pH を 8~11 に調整し、排水中の重金属を水酸化物として析出させた後、この水酸化物を沈澱槽内で沈降分離させる技術が記載されている（段落番号 0020~0024 参照）。また、特開平 9-192675 号公報には、セレン等を含む廃水に特定の処理（第一工程）を行なった後、得られた上澄液に、液体キレート剤及びアルミニウム塩を加えて、セレン等の重金属を不溶化させると共に水酸化アルミニウムフロックに包含させて固形物とし、該固形物を固液分離する技術が記載されている（請求項 1、段落番号 0011~0012 参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来、重金属を含む排水を処理する技術は、薬剤の添加や pH の調整等によって、排水に含まれる重金属を固形物として回収する一方、重金属を除去した液分を外部環境に排出するものであった。しかし、固形物として回収された重金属は、無害化処理や精錬原料としての利用に際して、二次処理を行わなければならない、処理方法が煩雑であり、処理コストが高いという不都合があった。したがって、本発明は、低コストで簡易かつ迅速に重金属の無害化処理を完了することのできる重金属を含む排水の処理方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、重金属を含む排水を、セメント等の水硬性材料を混練するための練り混ぜ水として用い、かつ、重金属不溶化剤の如き重金属固定用薬剤を練り混ぜ水に添加することによって、排水に含まれる重金属が、水硬性組成物中に固定され、外部環境への拡散が防止されることを見出し、本発明を完成し

た。

【0005】 すなわち、本発明（請求項 1）の重金属を含む排水の処理方法は、重金属を含む排水と、重金属固定用薬剤と、水硬性材料とを混練して、これらの材料からなる水硬性組成物を得ることを特徴とする。本発明の処理方法によれば、練り混ぜ水である重金属を含む排水中の重金属は、重金属固定用薬剤によって水硬性組成物中に固定される。そして、水硬性組成物中に固定された重金属は、不溶化された状態で存在しているので、硬化後の水硬性組成物の表面から溶出して外部環境へと拡散していくことがない。一方、重金属を含む排水中の液分は、水硬性材料を水和するための水として有効に利用される。ここで、上記重金属固定用薬剤としては、例えば、重金属不溶化剤、吸着材、及び還元剤の中から選ばれる一種以上からなる薬剤を用いることができる（請求項 2）。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の重金属を含む排水の処理方法は、重金属を含む排水と、重金属固定用薬剤と、水硬性材料とを混練して、これらの材料からなる水硬性組成物を得るものである。本発明の方法で処理対象となる重金属を含む排水は、特に種類が限定されるものではなく、例えば、未処理のまま外部環境中に排出すると、環境汚染を引き起こすおそれのある重金属で汚染された水等であればよい。重金属を含む排水の具体例としては、例えば、ガラス工場、製薬工場、精錬工場等の各種工場からの排水や、生コンクリート工場における製造設備の洗浄後の回収水等が挙げられる。

【0007】 排水に含まれる重金属の種類としては、例えば、6 価クロム、鉛、銅、亜鉛、スズ、砒素、セレン、水銀、カドミウム等を挙げることができる。排水中の重金属の濃度（後述のように水で希釈する場合は希釈後の濃度）は、特に限定されないが、液中に溶存している各種重金属の合計量で、例えば、0.01~1,000mg/L である。重金属を含む排水中の重金属の濃度が高く、重金属固定用薬剤による重金属の固定が不十分となるおそれがあるなどの場合には、重金属を含む排水に水（例えば、水道水）を加えて、適当な重金属の濃度になるまで希釈すればよい。なお、重金属を含む排水中の重金属の濃度が低い場合であっても、重金属を含む排水に水（例えば、水道水）を加えることは差し支えない。ただし、重金属を含む排水を効率的に処理する観点から、重金属を含む排水に加える希釈水の量は、少ない方が望ましい。

【0008】 本発明で用いられる重金属固定用薬剤としては、例えば、重金属不溶化剤、吸着材、還元剤等が挙げられる。重金属不溶化剤は、液中に溶存する重金属（例えば、鉛、亜鉛、銅等）を不溶化するための薬剤である。重金属不溶化剤としては、例えば、ジアルキルジ

チオカルバミン酸またはその塩、キノリン化合物、ポリアミン等のキレート剤；硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化カルシウム等の硫化物；水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化カルシウム等の水硫化物、環状イミンのジチオカルバミン酸誘導体またはその塩等が挙げられる。ここで、ジアルキルジチオカルバミン酸またはその塩としては、例えば、ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸等や、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の塩等が挙げられる。キノリン化合物としては、例えば、2-キノリンカルボン酸、8-ヒドロキシキノリン等や、それらのナトリウム塩等の塩等が挙げられる。ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、トランス-1, 2-シクロヘキサジエン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸等が挙げられる。環状イミンのジチオカルバミン酸誘導体またはその塩としては、例えば、ヘキサメチレンジチオカルバミン酸、ピロリジンジチオカルバミン酸等や、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の塩等が挙げられる。重金属不溶化剤は、1種を単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を併用してもよい。

【0009】吸着材としては、例えば、ゼオライト、活性炭、ベントナイト、チタンの酸化物、ジルコニウムの酸化物、チタン-鉄の酸化物等が挙げられる。吸着材は、1種を単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を併用してもよい。なお、後述の還元剤を用いて6価クロムから還元して得られる3価クロムは、例えば、人工ゼオライトに吸着させて固定することができる。つまり、還元剤と人工ゼオライトを併用することによって、排水中の6価クロムを水硬性組成物中に固定することができる。

【0010】還元剤は、主に、有害な重金属である6価クロムを還元するための薬剤である。還元剤としては、例えば、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩；亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸水素塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等のチオ硫酸塩；硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化カルシウム等の硫化物；水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化カルシウム等の水硫化物；多硫化ナトリウム、多硫化カリウム、多硫化カルシウム等の多硫化物；チオ酸塩、二酸化硫黄、硫黄等の硫黄化合物；アルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等のアマルガム；硫酸第一鉄、塩化第一鉄等の第一鉄塩や3価チタン塩等の金属塩；一酸化炭素、アルデヒド類、糖類、ギ酸、シュウ酸、アスコルビン酸等の有機化合物；高炉スラグ、泥炭、亜炭、水素、ヨウ素、鉄粉等が挙げられる。還元剤の中でも、第一鉄塩、高炉スラグ、硫黄、チオ硫酸塩が好ましく、第一鉄塩が特に好ましい。還元剤は、1種を単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を併用してもよい。

【0011】重金属固定用薬剤の添加量は、排水中の重金属の含有量の1~10倍の当量であることが好ましく、2~5倍の当量であることがより好ましい。該添加量が1倍の当量未満であると、重金属の固定を十分に行なうことができず、好ましくない。該添加量が10倍の当量を超えると、処理に要するコストが増大するとともに、重金属固定用薬剤によって水硬性組成物の物性が低下する等の弊害が生じる可能性があり、好ましくない。重金属固定用薬剤の使用方法としては、（1）セメント及び混和材料等と、重金属固定用薬剤と、重金属を含む排水とを混合槽に投入した後、これらの材料を混練する方法、

（2）セメント及び混和材料等と、重金属固定用薬剤を混合した後、得られた混合物に重金属を含む排水を加えて、混練する方法、（3）重金属固定用薬剤と、重金属を含む排水を混合した後、得られた混合液をセメント及び混和材料等に加えて、混練する方法等が挙げられる。中でも、上記（1）及び（2）の方法は、硬化後の水硬性組成物中に均一に重金属が固定されることになるので、好ましい。一方、上記（3）の方法は、セメントに練り混ぜ水（排水）を加える前に、重金属固定用薬剤と排水中の重金属が反応して、固形分が沈降し、液中の重金属の分布が不均一になることがあるので、混練を十分に行なうなどの方策を採ることが望ましい。

【0012】本発明で用いられる水硬性材料としては、例えば、セメントが挙げられる。ここで、セメントの種類は、特に限定されることがなく、例えば、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント等の各種ポルトランドセメントや、高炉セメント、フライアッシュセメント、シリカセメント等の混合セメントや、ビーライトセメント（ビーライトの含有率の高い低発熱性のセメント）、アーウィン系セメント（アーウィン（ $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ）を含有するセメント）、超速硬セメント（例えば、カルシウムフルオロアルミネートを含有するセメント（商品名：ジェットセメント））、エコセメント（都市ごみの焼却灰等を原料の一部として製造されたセメント）等の特殊セメント等が挙げられる。

【0013】本発明においては、水硬性材料と共に、必要に応じて、粗骨材、細骨材、混和材料、減水剤等を用いることができる。粗骨材の具体例としては、砂利、碎石等が挙げられる。粗骨材の配合量は、通常、セメント及び混和材料の合計量100重量部に対して0~500重量部である。細骨材の具体例としては、川砂、山砂、砕砂等が挙げられる。細骨材の配合量は、通常、セメント及び混和材料の合計量100重量部に対して0~350重量部である。

【0014】混和材料の具体例としては、フライアッシュ、シリカフューム、高炉スラグ粉末、石灰石粉、珪石粉等が挙げられる。なお、セメントと混和材料の合計量

中のセメントの割合は、強度発現性の点から30重量%以上とすることが好ましい。減水剤としては、例えば、リグニン系、ナフタレンスルホン酸系、メラミン系、ポリカルボン酸系等の減水剤、A E減水剤、高性能減水剤、高性能A E減水剤等を挙げることができる。減水剤の配合量は、通常、セメント100重量部に対して、固形分換算で0.1~4.0重量部である。

【0015】重金属を含む排水の使用量は、通常、セメント及び混和材料の合計量100重量部に対して、15~60重量部である。混練時間は、重金属固定用薬剤と排水中の重金属が反応して、重金属の固定が完了するのに十分な長さであればよく、特に限定されないが、例えば、2~120分間である。本発明で得られる水硬性組成物としては、例えば、セメントペースト、モルタル、コンクリート、地盤改良材等が挙げられる。硬化後の水硬性組成物は、重金属固定用薬剤によって重金属が固定されているので、外部環境中に重金属が溶出することがなく、各種建造物や地盤の構成材料として好適に用いることができる。

【0016】

【実施例】[実施例1] 水道水に対して、液中の鉛(Pb)濃度が1,000ppmになるように塩化鉛 $PbCl_2$ を添加し、かつ、クロム(Cr)濃度が1,000ppmになるように重クロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)を添加して、重金属(鉛、6価クロム)を含む水を調製した。次に、普通ポルトランドセメント450g、砂1350g、重金属を含む水225g、硫酸第一鉄0.5g、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.*

* 5gの各材料を、JIS R5201に規定する混練方法に基づいて、ホバートミキサを用いて混練した。混練後、得られた水硬性組成物を型枠に投入して4cm×4cm×10cmの供試体を作製した。型枠内の供試体を1日間養生した後、脱型して粉碎し、篩目2mmのふるいを通過させた。なお、粉碎物の全部がふるいを通過するようにした。

【0017】ふるいを通過した供試体の粉碎物からの鉛及び6価クロムの溶出量を、環境省告示46号「土壌の汚染に係る環境基準について」に基づいて測定した。その結果、鉛の溶出量は0.01mg/L未満であり、土壤環境基準(0.01mg/L以下)を満たしていた。6価クロムの溶出量は0.02mg/Lであり、土壤環境基準(0.05mg/L以下)を満たしていた。以上の結果は、モルタルの練り混ぜ水として、重金属(例えば、鉛、6価クロム)を含む排水を用いた場合であっても、硫酸第一鉄によって6価クロムが還元され、かつ、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムによってモルタル中に鉛が固定されて、有害な重金属が外部環境中に溶出しない安全なモルタルを製造することができることを示している。

20 【0018】

【発明の効果】本発明の方法によれば、低コストで簡易かつ迅速に、重金属を含む排水を処理することができる。具体的には、重金属を含む排水中の重金属は、重金属固定用薬剤によって水硬性組成物中に固定され、無害化される。また、重金属を含む排水中の液分(水分)は、水硬性材料を水和するための水として有効に利用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターコード(参考)

//(C 0 4 B 28/02

C 0 4 B 22:14

A

22:14

24:16

24:16)

Fターム(参考) 4D024 AA04 AB16 BA02 BA06 BA07

BA14 DB18

4D038 AA08 AB63 AB65 AB68 AB69

AB70 AB71 AB72 AB73 AB74

BB20

4D050 AA12 AB54 BA01 BA04 BA12

BA20 BC10

4G012 PB10 PB22 PC01 PC11 PE01